

PHOTOCATALYTIC STRUCTURE AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP9075748
Publication date: 1997-03-25
Inventor(s): FUJISHIMA AKIRA; HASHIMOTO KAZUHITO; SAITO KAZUNORI; YOSHIMOTO TETSUO; MIYAMA SHIGEMICHI; SAITO NORIYOSHI
Applicant(s): KANAGAWA KAGAKU GIJUTSU AKAD;; NIPPON SODA CO LTD
Requested Patent: JP9075748
Application Number: JP19950248897 19950901
Priority Number (s):
IPC Classification: B01J35/02; B01D53/86; B01J27/18
EC Classification:
Equivalents: JP3381886B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new heat resistant photocatalytic structure having high photocatalytic activity.

SOLUTION: A thin film based on titanium oxide contg. phosphorus oxide and having photocatalytic activity is formed on a heat resistant substrate to obtain the objective photocatalytic structure. The phosphorus oxide content of the titanium oxide is regulated to 0.1-15wt.% of the amt. of titanium oxide and the thickness of the thin film is regulated to 0.02-5 μ m.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-75748

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02	Z A B		B 0 1 J 35/02	Z A B J
B 0 1 D 53/86	Z A B		27/18	Z A B M
B 0 1 J 27/18	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B G

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-248897
(22)出願日 平成7年(1995)9月1日
(31)優先権主張番号 特願平7-197002
(32)優先日 平7(1995)7月10日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 591243103
財団法人神奈川科学技術アカデミー
神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
(71)出願人 000004307
日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(72)発明者 藤嶋 昭
神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5
(72)発明者 橋本 和仁
神奈川県横浜市長区飯島町2073番地2 ニ
ューシティ本郷台D棟213号
(74)代理人 弁理士 東海 裕作

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒構造体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高い光触媒活性を有する新規な耐熱性の光触媒構造体を提供するものである。

【構成】 耐熱性を有する基体上に酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする光触媒活性を有する薄膜を形成して得られる光触媒構造体であり、酸化チタン中の酸化リンの含有量が酸化チタンに対して0.1～15重量%、酸化チタンの膜厚が0.02～5μmである光触媒構造体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】耐熱性基体上に、酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする光触媒活性を有する薄膜を形成してなる光触媒構造体

【請求項2】前記酸化リン含有量が、酸化チタンの0.1～1.5重量パーセントであることを特徴とする請求項1に記載の光触媒構造体

【請求項3】前記酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜の膜厚が、0.02～5 μ mであることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒構造体

【請求項4】前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結晶を含むものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の光触媒構造体

【請求項5】前記耐熱性基体と酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜との間にプレコート薄膜を設けてなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の光触媒構造体

【請求項6】前記プレコート薄膜が酸化珪素を主成分とする材料からなることを特徴とする請求項5に記載の光触媒構造体

【請求項7】前記プレコート薄膜の酸化珪素中に酸化リンが、酸化珪素に対して1～20重量パーセント含有することを特徴とする請求項6に記載の光触媒構造体

【請求項8】前記プレコート薄膜の膜厚が、0.02～1 μ mであることを特徴とする請求項5ないし7のいずれかに記載の光触媒構造体

【請求項9】前記耐熱性基体が、透光性基体であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の光触媒構造体

【請求項10】前記透光性基体を使用した光触媒構造体において、波長550nmの光に対する光直線透過率が50%以上であることを特徴とする請求項9に記載の光触媒構造体

【請求項11】前記透光性基体に設けた酸化チタン薄膜の膜厚が0.02～0.1 μ mであることを特徴とする請求項9または10に記載の光触媒構造体

【請求項12】前記透光性基体が硝子基体であることを特徴とする請求項9ないし11のいずれかに記載の光触媒構造体

【請求項13】前記硝子基体が、アルカリ成分含有硝子であることを特徴とする請求項12に記載の光触媒構造体

【請求項14】前記耐熱性基体が、不透明セラミックスからなるものであることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の光触媒構造体

【請求項15】前記耐熱性基体が、金属からなるものであることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の光触媒構造体

【請求項16】耐熱性基体の上に酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜及びプレコート薄膜を、ゾルゲ

ル法によって成膜する工程を含む製造工程によって請求項1ないし15のいずれかに記載の光触媒構造体を製造することを特徴とする光触媒構造体の製造方法

【請求項17】耐熱性基体の上に酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜及びプレコート薄膜をパイロゾル法もしくはCVD（化学的蒸着）法によって成膜する工程を含む製造工程によって請求項1ないし15のいずれかに記載の光触媒構造体を製造することを特徴とする光触媒構造体の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた光触媒作用と光透過性を有する薄膜を、種々の構造物を構成する部材の表面に設けることを可能にした酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から光を照射すると物質の分解や酸化を促進する活性を示す光触媒は知られているが、最近この光触媒を利用して硫黄酸化物や窒素酸化物等の大気汚染物質を除去する試みがなされている。その光触媒として酸化チタンを用いる試みは数多く報告されている（例えば、特開平6-385号公報、特開平6-49677号公報、特開平6-39285号公報など）。ところで、近年、地球環境汚染に対する関心が高まっている中で、大気中のCO₂、NO_x及びSO_xなどの物質を除去する要請が高まり、又、これら有害物質を除去してアメニティー空間を創出する構想にもみられるように、居住空間の脱臭・抗菌・防汚・防かび等への要請がますます強くなってきている。そこで、このような汚染物質等を除去するために、上述の酸化チタン光触媒を利用することが考えられるが、従来の酸化チタン光触媒は、一般に、処理すべき気体や液体等の被処理物を光触媒が収納された容器内に導入して光触媒に接触させ、同時に、容器内部に人工の光源を設置するか外部から光を導入して光触媒に照射させるものであった。この場合、光触媒に対する被処理物の接触面積の増大や光触媒に対する効率の良い光照射を行うために、光触媒を微粒子状にしたリ、あるいは、光触媒を透明基材に保持するようにした試みなどもなされている。

【0003】酸化チタンの光触媒活性を向上させる目的で、酸化チタンに各種の金属や金属酸化物を添加してその効果を検討したものでは、Pt（西本、大谷等、日化、No.2、246、1984）、Cu、Fe、Pb、Na、Mg、Ta、Znなど（飯田、野崎、工化、70、1285、1967）等多くの報告があるが、リンに関してその添加効果を報告した例は見出せない。

【0004】しかし、光触媒活性に関しては何等言及されていないが、酸化チタン薄膜形成用組成物として、例えば特開昭60-40171号公報ではチタンアルコキシド化合物にリン化合物等を添加した組成物を、又特

開昭60-43608号公報や特開昭61-101949号公報では、酸化チタンや酸化珪素にリンを添加した酸化チタン膜や酸化珪素膜を管球や電球に応用している例が報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述の従来の酸化チタン光触媒においては、例えば、微粒子状に形成することによって被処理物との接触面積は増やせても、光を受ける実質面積についてはこれをそれ程増大させることはできないので、結局トータルの触媒効果を大きく向上させることは困難であった。また、従来の酸化チタン光触媒は、これを例えば硝子基板等の上に薄膜状に形成する場合でも、酸化チタン光触媒自体は透明性の低いものであった。これは、従来は、薄膜状に形成して実用レベルの光触媒作用を得るためには、酸化チタンゾルを基板状に焼結形成するか、あるいは、酸化チタンを微粉末にしてこれをバインダーで溶いて基板に塗布する以外に適当な方法がないと考えられていたためである。しかし、前者では高い活性を有しある程度の光透過性を有するものが得られているが、実用に耐える膜強度を得るためには、焼結温度を硝子軟化点以上の温度に設定する必要がある、少なくとも硝子基板に形成するのは困難なものであった。しかも、光透過性については、いわゆる白濁傾向を示すもので、透明性が得られるほどに可視光を通過させることは困難であり、この意味では不透明に近いものであった。また、後者の場合は、高温での焼結等の工程は不要であるが、微粉末化した酸化チタンを塗布するために白濁して不透明なものであった。

【0006】更に、この種の分野で従来からよく知られているゾルゲル法やCVD法等によって薄膜状にした酸化チタンでは、透明性は確保できるが、実用レベルの光触媒活性が得られていない。

【0007】このように、従来の酸化チタン光触媒は、実用レベルの光触媒活性を示すものは、いずれも実質的には不透明なものであったので、例えば、従来の光触媒を透明硝子基板等の表面に形成しても、この硝子基板の裏面から照射した光を光触媒の表面部に有効に到達させることができないので、結局、利用できる光は、光触媒が形成された表面側から照射されたものだけとなる。従って、この光触媒を、例えば、窓硝子の表面に形成して室内の清浄化を行う場合には、当然、光触媒を硝子の室内に面した表面に形成することになる。そうすると、光触媒活性に利用できるのは室内側から照射される光だけとなり、室外から入射する太陽光は利用できないという重大な欠点が生じてしまう。

【0008】一般に、光触媒活性は、膜表面側から光を照射する時、光の波長や強度にも関係するが、これらが一定の時、膜厚に比例して増加する領域を持つ。しかし、膜裏面側から光を照射する時は、膜厚が厚すぎると可視光の透過率の低下と酸化チタン膜そのものによって

紫外線が吸収されてしまい、膜表面の活性に寄与しにくくなることが予想される。また、膜厚が薄すぎると可視光の透過率は高く下地の風合いを損なうことも少ないが、従来の例えば熱線反射ガラスなどでは光触媒活性は認められないものであった。故に、好ましくは光触媒薄膜の膜厚ができるだけ薄く、かつ光触媒活性が高い酸化チタン薄膜が必要とされている。

【0009】本発明は、上述の背景のもとでなされたものであり、優れた光触媒作用と光透過性を有する薄膜を、種々の構造物を構成する部材の表面に設けることを可能にした光触媒構造体及びその製造方法を提供することを目的としたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明にかかる光触媒構造体は、(構成1) 耐熱性基体上に、酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする光触媒活性を有する薄膜を形成してなる構成とし、この構成1の態様として、(構成2) 前記酸化リン含有量が、酸化チタンの0.1~15重量パーセントであることを特徴とする構成とし、構成1または2の態様として、(構成3) 前記酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜の膜厚が、0.02~5 μ mであることを特徴とする構成とし、構成1ないし3のいずれかの態様として、(構成4) 前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結晶を含むものであることを特徴とする構成とし、構成1ないし4のいずれかの態様として、(構成5) 前記耐熱性基体と酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜との間にプレコート薄膜を設けたことを特徴とする構成とし、

【0011】この構成5の態様として、(構成6) 前記プレコート薄膜が酸化珪素を主成分とする材料からなることを特徴とする構成とし、この構成6の態様として、(構成7) 前記プレコート薄膜の酸化珪素中に酸化リンが、酸化珪素に対して1~20重量パーセント含有することを特徴とする構成とし、構成5ないし7のいずれかの態様として、(構成8) 前記プレコート薄膜の膜厚が、0.02~1 μ mであることを特徴とする構成とし、構成1ないし8のいずれかの態様として、(構成9) 前記耐熱性基体が、透光性基体であることを特徴とする構成とし、構成9の態様として、(構成10)

前記透光性基体を使用した光触媒構造体において、波長550nmの光に対する光直線透過率が50%以上であることを特徴とする構成とし、構成9または10の態様として、(構成11) 前記透光性基体に設けた酸化チタン薄膜の膜厚が0.02~0.1 μ mであることを特徴とする構成とし、構成9ないし11のいずれかの態様として、(構成12) 前記透光性基体が硝子基体であることを特徴とする構成とし、この構成12の態様として、(構成13) 前記硝子基体が、アルカリ成分含有硝子であることを特徴とする構成とし、更に、構成1か

ら8のいずれかの態様として、(構成14) 前記耐熱性基体が、不透明セラミックスからなるものであることを特徴とする構成とし、また、構成1から8のいずれかの態様として、(構成15) 前記耐熱性基体が、金属からなるものであることを特徴とする構成とした。

【0012】また、本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体の製造方法としては、(構成16) 耐熱性基体の上に酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜及びプレコート薄膜を、ゾルゲル法によって成膜する工程を含む製造工程によって請求項1ないし15のいずれかに記載の光触媒構造体を製造することを特徴とする構成と、(構成17) 耐熱性基体の上に酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜及びプレコート薄膜をパイロゾル法もしくはCVD(化学的蒸着)法によって成膜する工程を含む製造工程によって請求項1ないし15のいずれかに記載の光触媒構造体を製造することを特徴とする構成としたものである。

【0013】

【発明の実施の形態】上述の構成1によれば、酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする光触媒活性を有する薄膜を形成することにより、膜厚の薄い領域でも優れた光触媒作用を有し、特に耐熱性が要請される種々の構造物を構成する部材として用いることができる光触媒構造体を得ることが可能になった。

【0014】これは、酸化チタンに酸化リンを添加することにより、酸化チタンの結晶性、特にアナターゼ結晶相を増加させ、更にいったん生成したアナターゼ相からルチル相への加熱による相変化を防止又は遅延させる作用のため、酸化チタンの光触媒活性の増加と形成された酸化チタン薄膜の白濁防止に寄与する。そのため、実質的に酸化チタン薄膜の膜厚が、 $1\mu\text{m}$ 以下の薄い領域でも、高い光触媒活性を発揮でき、更に膜厚の薄い $0.1\mu\text{m}$ 前後の領域でも活性の高い薄膜とすることができたことにより、結果的に可視光の透過率の向上や機械的強度の向上、光触媒薄膜の裏面側からの紫外線を利用する場合の、光触媒活性の向上に寄与する。更に、酸化リンは、耐熱性基体などから熱拡散されたナトリウムなどと酸化チタンより優先的に反応すると考えられるため、酸化チタンの触媒活性低下を防止することができる。

【0015】これにより、特に透明性が要請される種々の構造物、例えば、硝子窓等を構成する部材としてこの光触媒構造体を用いることができることになり、室内の大気汚染物質の除去、脱臭・抗菌・防汚・防かびなどの作用を特別な装置を用いることなく窓硝子自体によって行わせる画期的な効果を得ることが可能になる。しかも、窓硝子に適用する場合、太陽光をきわめて有効に利用できる大きなメリットが得られる。更に、蛍光灯やハロゲンランプ等の様に紫外線を放出する照明灯や照明器具の硝子容器の外面に適用すれば、可視光強度の低下の少ないセルフクリーニング照明器具となる。

【0016】光触媒作用に優れた本発明にかかる酸化チタン薄膜を設けた光触媒構造体では、油脂の分解に代表される防汚機能だけではなく、抗菌、脱臭機能をも合わせ持つものとなっている。建築物、輸送車両などの内面や外面に付着する排気ガスの油煙、タバコのヤニなどが付着すると同時に室内室外の光によって分解されるため、結果としてゴミや埃の付着しにくい構造体となっている。こうした油脂分の発生量としては、例えば電気化学および工業物理化学vol63 No.1 p11(1995)に記載されているように、一般家庭の厨房のレンジ上部の換気扇付近という極めて大量の油脂の付着が予想される場所でも $0.1\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{日}$ 以下であり、一般家庭の居間などでのタバコヤニやタールの汚染量は $1\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{日}$ 以下であると報告されている。従って、光触媒構造体に照射する光量によっても大きく異なるものの、油脂分解量としての $1\sim 5\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{Hr}$ という値は実用上十分な値であると言える。

【0017】構成2によれば、酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜中の酸化リンの含有量を酸化チタンの $0.1\sim 15$ 重量パーセントとすることによって、酸化チタンの結晶性の増加と形成された酸化チタン膜の白濁防止に寄与する。含有量が 0.1 重量パーセント未満の場合は、触媒活性向上に対する効果が少なく、また 15 重量パーセントを越える場合は、酸化チタン薄膜の耐湿性や光触媒活性が低下し、逆に結晶化を阻害する場合もある。特に酸化チタン薄膜の膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下の領域では、酸化リンの含有量は酸化チタンに対して $1\sim 8$ 重量パーセントが好ましく、透明性も高い上に光触媒活性の高い優れた光触媒薄膜が得られる。

【0018】構成3によれば、酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜の膜厚を、 $0.02\sim 5\mu\text{m}$ とすることによって、高い光触媒活性を有し、しかもなお高い光透過率を有する酸化チタン薄膜が得られる。膜厚を $0.02\mu\text{m}$ 未満にすると十分な光触媒活性が得られなくなる。又、膜厚を $5\mu\text{m}$ を超えたものにとすると、光透過率の低下や酸化リンの添加効果が低下したり機械的強度が低下する。また、薄膜の膜厚が $5\mu\text{m}$ を超えると成膜に時間を要したり膜質が低下したりするという問題も生じやすい。又、膜厚を大きく例えば $1\mu\text{m}$ 以上とし、酸化チタン薄膜中のナトリウム濃度を傾斜的に低下させ、薄膜表面近傍においての酸化チタンを光触媒として活用することも可能であり、この場合、プレコート薄膜を省略することも可能である。

【0019】構成4によれば、酸化チタン薄膜をアナターゼ結晶が含まれるものとすることにより、より光触媒活性の優れたものにすることができる。

【0020】構成5によれば、耐熱性基体と酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜との間にプレコート薄膜を設けることにより、耐熱性基体の物質が酸化チタン薄膜に拡散する等の理由による光触媒活性の低下とい

った弊害を防止でき、これにより、耐熱性基体の材質の選択の幅を広げることが可能となった。さらには、耐熱性基体に直接酸化チタン薄膜を形成する場合には、耐熱性基体の物質が酸化チタン薄膜に拡散して、それが電荷分離作用を行う酸化チタンには至らない程度に酸化チタン薄膜の膜厚を厚くする必要があったが、その必要がなくなったことで、耐熱性基体の材質如何にかかわらず、酸化チタン薄膜の膜厚を著しく薄くしても高い光触媒活性が得られるようになった。この点は、光照射効率の本質的向上及び光透過性向上の観点から重大な意味を持つ。

【0021】構成6によれば、プレコート薄膜は酸化珪素を主成分とする材料からなるものとするにより、効率よく耐熱性基体からの拡散防止を行い、構成7によれば、この酸化珪素中に酸化リンが1～20重量パーセント含有するものとするにより、さらにその効率を向上できる。

【0022】プレコート薄膜の膜厚は、構成8のように、0.02～1 μ mであれば、プレコート薄膜として採用可能な物質一般を考慮した場合でも、アルカリ等の光触媒活性を低下させる物質の拡散を十分に阻止する効果を得ることができる。逆に、0.02 μ m未満では十分な物質拡散阻止効果を得ることが困難になり、1 μ mを越えた膜を形成しても物質拡散阻止効果にはそれ以上有利な点は生じないばかりでなく、光透過性が低下したり、成膜操作が煩雑になるため好ましくない。

【0023】さらに、耐熱性基体として構成9のように透光性基体を使用することにより、本発明の酸化チタン薄膜の特性はより一層活かされることとなる。即ち、本発明にかかる光触媒薄膜は透明で光触媒活性の高いものであるため、基体として透光性のものを使用すればその特徴を十分発揮せしめることができるからである。

【0024】また、構成10に示すように透光性基体に設けた光触媒構造体の、波長550nmの光に対する光直線透過率を50%以上とすることで、従来にない極めて透明性の高い光触媒体とすることが可能である。

【0025】この透光性基体の上に設ける酸化チタン薄膜の膜厚を、構成11に示すように0.02～0.1 μ mとすることによって、光触媒活性は少し低下しても非常に高い光透過性と良好な膜質が得られると共に、薄膜の機械的特性の向上を図ることが可能である。

【0026】構成12のように、透光性基体を硝子基体とすることで前記の特徴はさらに発揮されることとなる。

【0027】さらに、構成13のように硝子成分としてアルカリ成分含有硝子を使用することで、汎用されている安価なソーダライムガラスなどを透光性基体として使用できるため、建築物用の窓ガラス、自動車、電車等の輸送機器用の窓ガラス、各種鏡などへの応用を考えると非常に大きいメリットと言える。

【0028】また、構成14に示すように、本発明にかかる光触媒構造体は、基体としてタイル、レンガ、ブロックなどの不透明セラミックスを使用したものとすることも可能であり、これによって耐熱性の構造材料を本発明にかかる光触媒構造体とすることが可能である。こうした構造材料には通常、光触媒作用を損なう成分が含まれており、熱処理の過程で光触媒層に拡散しやすいため、従来は光触媒薄膜を設けても高い光触媒作用を示すものは得られない場合が多かった。しかしながら、本発明にかかるプレコート層を設けることでこうした問題も解決され、例えば下地タイルの風合いを全く損なうことのないような薄い光触媒薄膜でも十分実用に耐える活性を示すものが得られるようになった。

【0029】また、構成15に示すように、各種の金属基体を使用して本発明にかかる光触媒構造体とすることも可能で、基体としてはアルミ、ステンレス、鉄、銅などの金属が使用可能である。

【0030】更に、構成16の方法によれば、構成1ないし15の光触媒構造体を比較的容易に得ることが可能になる。ゾルゲル法の例としては、成分溶液への基体のディップ引き上げによる方法、成分溶液の転写印刷やスクリーン印刷による方法、スピンコーターによる方法、ドクターブレードやロールコーターを使用する方法、スプレー熱分解による方法などが採用可能である。基体の大きさや種類、必要とされる膜厚などに応じて使い分けことが望ましい。

【0031】また、構成17の方法によれば、構成1ないし15の光触媒構造体を比較的容易に得ることが可能である。パイロゾル法は超音波を使用して成分溶液を微細で均一の大きさのミストとし基体近傍で熱分解させて成膜する一種のCVD法であり、触媒活性の高い光触媒構造体の製造が可能である。また、成分化合物を選択することにより通常この種の薄膜の成膜に良く使用されるCVD法によっても所望の光触媒構造体を得られる。

【0032】

【実施例】

<実施例1>図1は本発明の実施例1にかかる酸化チタン光触媒構造体の部分断面図である。以下、図1を参照にしながら実施例1の酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法を説明する。図1において、この実施例の酸化チタン光触媒構造体は、耐熱性基体1の上に酸化リンを含む酸化チタン薄膜2を形成したものである。

【0033】耐熱性基体1は、厚さ1mm、縦100mm、横50mmのソーダライムガラス基板である。酸化リンを含む酸化チタン薄膜2は、アナターゼ結晶を含む膜厚0.1 μ mの薄膜である。この酸化チタン光触媒構造体は次のようにして製造した。厚さ1mmのソーダライムガラスを、縦100mm、横50mmに切り出し耐熱性基体1を作成した。

【0034】次に、酸化リンを含む酸化チタン薄膜の原

料として、日本曹達(株)製のチタニウムテトライソプロポキシド(A-1)284g、試薬一級のアセチルアセトン300g、試薬一級のエタノール1010g、試薬一級の水酸化リン2.47gを使用して還流下1時間反応させて、酸化チタン含有量5%、酸化リン添加量3%のディップ用薬剤1596gを調製した。室温下、この薬剤をディップ引き上げ装置にセットして、前記ソーダライムガラスからなる耐熱性基体を浸漬し毎分25cmの速度で引き上げた。得られた基体は100℃のオーブンで乾燥後500℃に加熱した電気炉中で焼成し、この一連の操作を2回繰り返した。この酸化チタン薄膜は、島津製作所製UV-VIS自記分光光度計による繰り返し反射干渉法により膜厚を測定したところ、0.1μmであった。この薄膜の油脂分解活性は以下の方法により調べ、図3の表に測定結果を示した。また、このガラス板の一部を切断し薄膜X線回折により分析したところ、アナターゼ結晶を含むものであった。

【0035】油脂分解活性測定法

得られた酸化チタン光触媒構造体の防汚機能を評価する指標として、表面に付着する油脂分をどの程度早く分解できるかを測定した。リノール酸を主成分とする市販のサラダ油を使用してブラックライトによる紫外線照射時の分解量を定量することとした。酸化チタン薄膜を設けた5cm角の大きさの光触媒構造体の表面に紙で薄くサラダ油を1cm²当たり0.1~0.15mgになるよう塗布した。塗布量は塗布前後の重量を0.1mgまで秤量可能な精密天秤により測定して求めた。松下電器製ブラックライトブルー蛍光灯FL15BLB-15Wを3本並べて点灯し酸化チタン光触媒構造体表面での365nmの波長を中心とする紫外線強度が3~3.5mW/cm²になるようブラックライトと酸化チタン光触媒構造体との距離を調節した後、ブラックライトの点灯後の経過時間と重量減少量の関係を求めるため所定時間における酸化チタン光触媒構造体の重量を測定し、重量減少の傾きが一定になった時の、1時間当たり光触媒薄膜1cm²当たりの油脂分解量を計算して分解活性の指標とした。

【0036】<実施例2~5>実施例1と同様にして酸化チタン薄膜形成用の薬液中の酸化リンの含有量を変えたほかは実施例1と同様の構成を有し、同様の方法で製造したものである。各実施例の酸化リン含有量、膜厚、油脂分解活性の測定結果を、図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0037】図3の表に示されるように、各実施例とも優れた油脂分解活性と十分な光透過性を有していることが分かる。

【0038】<実施例6~8>実施例1と同様の薬液を使用して、ディップ引き上げ速度を変えたりディップ回数を増やしたりすることにより酸化チタン薄膜の膜厚を変えたほかは実施例1と同様の構成を有し、同様の方法

で製造したものである。各実施例の膜厚、油脂分解活性の測定結果を、図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。但し、実施例7および8では酸化チタン薄膜の膜厚を厚くするため、ディップ成膜回数を実施例7では40回、実施例8では75回行って所定の膜厚の光触媒構造体とした。

【0039】図3の表に示されるように、酸化チタン薄膜の膜厚が薄くても、酸化リンが添加されていると、優れた油脂分解活性と十分な光透過性を有していることが分かる。

【0040】<実施例9>この実施例は、図2に示したように実施例6における酸化チタン光触媒薄膜2と耐熱性基体1との間に、SiO₂膜からなるプレコート薄膜3をディップコートによって形成したものである。SiO₂からなるプレコート薄膜は、Si成分を含有する薬液によるディップ引き上げ法により製造した。使用した薬液はエチルシリケート186g、エタノール681g、酢酸206g、濃塩酸0.3gを混合し還流下10時間反応させてアルコキシシラン重合体からなる薬液を調製した。冷却後、この薬液の所定量をディップ装置にセットした後ソーダライムガラスからなる基体を浸漬し毎分20cmの速度で引き上げた。100℃-10分間乾燥後、500℃の電気炉中で30分間焼成しプレコート薄膜を設けた透光性基体とした。この基体に実施例6と同様の方法により酸化チタン光触媒薄膜を設けたものであり、各実施例の膜厚、並びに油脂分解活性の測定結果は図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0041】図3の表に示されるように、プレコート薄膜がない実施例1~5に比較して、酸化チタン薄膜を薄くしても優れた油脂分解活性を示すことから、より高い透明性を確保できることが分かる。

【0042】<実施例10~12>これらの実施例は、実施例9で使ったプレコート薄膜形成用薬液に酸化リンを所定量加えてプレコート薄膜を形成したものである。得られたプレコート薄膜を設けた基体の上に、実施例9と同様にして酸化チタン光触媒薄膜を設けて光触媒構造体とした。プレコート形成用薬液に添加する酸化リンの添加量を変えた時の、膜厚、油脂分解活性の測定結果を図3に表にして示す。

【0043】図3の表に示されるように、プレコート薄膜中に酸化リンが含まれていない実施例9に比較して、同一の膜厚の酸化チタン薄膜の場合より高い油脂分解活性を示すことが分かる。

【0044】<実施例13,14>これらの実施例は、実施例10におけるプレコート薄膜形成用の薬液を使用して、ディップ引き上げ速度を変えたり成膜回数を増やして重ね塗りを行ったりしてプレコート薄膜の膜厚を変えたものである。得られたプレコート薄膜を設けた基体の上に、実施例9と同様にして酸化チタン光触媒薄膜を設けて光触媒構造体とした。プレコート薄膜の膜厚を変

えた時の、油脂分解活性の測定結果を図3に表にして示す。

【0045】これらの実施例でも優れた油脂分解活性が得られていることが分かる。

【0046】＜実施例15＞この実施例は、透光性基体に石英硝子を使用したもので厚さ1mm、縦50mm、横70mmの石英硝子基体を用い、実施例1と同一の薬液と方法により膜厚0.03μmの酸化チタン薄膜光触媒構造体を製造した。油脂分解活性の測定結果を図3に表にして示す。

【0047】図3の表からも分かる通り、プレコート薄膜がない場合でも基体が石英のため基体から熱処理中に拡散してくる不純物がなく優れた油脂分解活性を示した。

【0048】＜実施例16＞酸化リンを含む酸化チタン薄膜の原料として、チタニウムテトライソプロポキシド(A-1)284g、試薬一級のエチレングリコール265g、試薬一級のアセチルアセトン100g、試薬一級のエタノール944g、試薬一級の五酸化リン2.47gを混合し還流下1時間反応させて転写印刷用の薬液とした。日本写真印刷製の転写印刷機JV型を使用して厚さ1mm、縦200mm、横150mmのソーダライムガラス基板に酸化チタン層を印刷した。なお、使用したソーダライムガラス基板は実施例10と同一の薬液と方法により酸化リンを1.5%含むSiO₂を主成分とするプレコート薄膜を0.1μmの厚さで予め設けたものである。転写印刷後、150℃で乾燥、500℃で焼成した。この一連の印刷、乾燥、焼成を5回繰り返して、膜厚0.5μmの酸化チタン光触媒薄膜を得た。油脂分解活性の測定結果を図3に表にして示す。

【0049】＜実施例17＞厚さ1mm、縦200mm、横150mmのソーダライムガラス板をパイロゾル成膜装置へセットし、日本曹達(株)製のアトロンNSi-500を超音波により霧化させて20ml/minの速度で500℃に加熱したガラス板に2分間導入し酸化珪素からなる膜厚0.04μmのプレコート薄膜を形成させた。次に、チタニウムテトライソプロポキシド(A-1)142g、五酸化リン1.2g、アセチルアセトン1L、アルコール100gからなる原料溶液を同じように超音波により霧化させて20ml/minの速度で上記装置へ導入して500℃で1分間成膜することにより、ガラス板の上に膜厚0.06μmの酸化チタン薄膜が形成された。このガラス板の一部を切断し薄膜X線回折により分析したところ、アナターゼ結晶を含むものであった。図3の表にこのガラス板の一部を使用して測定した、光直線透過率と油脂分解活性を示す。

【0050】図3の表からも分かる通り、光直線透過率、油脂分解活性ともに良好な光触媒構造体を得られている。

【0051】＜実施例18＞厚さ1mm、縦100mm

m、横70mmのソーダライムガラス板を常圧CVD成膜装置の成膜部へセットし、チタニウムテトライソプロポキシド(A-1)142g、及びリン酸トリエチル2.7gを各々200℃に加熱した気化器に別々に仕込み、窒素ガスを50ml/minで気化器へ導入してバブリングさせ、加熱した導管を通して別々にガラス板を設置した成膜部へ導入した。成膜部は500℃に加熱し、空気200ml/minと一緒に導入し5分間成膜することにより、ガラス板の上に膜厚0.6μmの酸化リンを含む酸化チタン薄膜が形成された。このガラス板の一部を切断し薄膜X線回折により分析したところ、アナターゼ結晶を含むものであった。図3の表にこのガラス板の一部を使用して測定した、光直線透過率と油脂分解活性を示す。

【0052】図3の表からも分かる通り、光直線透過率、油脂分解活性ともに良好な光触媒構造体を得られている。

【0053】＜実施例19～21＞耐熱性基体として縦100mm、横100mmの浴室用タイル(実施例19)、縦200mm、横100mm、厚さ70mmら切り出した造園用レンガ(実施例20)、汎用のコンクリートブロックを縦200mm、横150mmに切り出したもの(実施例21)を使用して、ディップ法により実施例10と同一の薬液と方法により酸化リンを含むSiO₂を主成分とするプレコート薄膜を設けた。さらにその上に実施例1と同一の薬液を使用して10回ディップ成膜することにより、0.5μmの膜厚の酸化リンを含む酸化チタン薄膜を設けた光触媒構造体とした。但し、実施例20の造園用レンガについては、所定寸法に切り出したものを500℃に加熱した炉中に入れて噴霧器で実施例19に使用したディップ用の薬液を10回スプレーし熱分解させて酸化チタン薄膜を形成させて光触媒構造体とした。これらの構造体の一部を切断し薄膜X線回折により分析したところ、アナターゼ結晶を含むものであった。図3の表にこれらの構造体の一部を5cm×5cmに切り出して測定した、油脂分解活性を示す。

【0054】図3の表からも分かる通り、良好な油脂分解活性を有する光触媒構造体を得られている。

【0055】＜実施例22～24＞耐熱性基体として縦100mm、横100mmのアルミ板(実施例22)、縦100mm、横100mmのステンレス板(実施例23)、縦100mm、横100mmの鉄板(実施例24)を使用して、ディップ法により実施例13と同一の方法により酸化リンを含むSiO₂を主成分とするプレコート薄膜を設けた。さらにその上に実施例1と同一の薬液を使用して5回ディップ成膜することにより、酸化チタン薄膜を設けた光触媒構造体とした。これらの構造体の一部を切断し薄膜X線回折により分析したところ、アナターゼ結晶を含むものであった。図3の表にこれらの構造体の一部を5cm×5cmに切り出して測定し

た、油脂分解活性を示す。

【0056】図3の表からも分かる通り、良好な油脂分解活性を示す光触媒構造体が得られている。

【0057】＜比較例1＞この比較例は、実施例1における酸化チタン薄膜2を形成する薬液に五酸化リンのみを加えずに調製したものを使用して、酸化チタン薄膜の膜厚を0.1 μm としたほかは実施例1と同様の構成を有し同様の方法で作成したものである。この比較例の油脂分解活性は図3の表に掲げ詳細説明は省略する。図3の表からも分かるように、光触媒活性は実施例1に比較して非常に低いことが分かる。

【0058】＜比較例2＞この比較例は、比較例1の薬液を使用して、成膜回数を増やして、酸化チタン薄膜の膜厚を変えたものである。比較例2では酸化チタン薄膜の膜厚の厚いものを得るため、デ IPP 成膜を90回行って光触媒構造体とした。これらの比較例の油脂分解活性は、図3の表に掲げて詳細説明は省略する。図3の表からも分かるように、光触媒活性は比較例2では膜厚が厚いため相当高くなっているが光直線透過率は50%以下の低いものになっている。

【0059】＜比較例3＞この比較例は、実施例9と同様の薬液と方法によりプレコート薄膜を設けたものであり、酸化チタン薄膜形成用には実施例1の薬液をアセチルアセトンを使用して2倍に希釈し、引き上げ速度を毎分10cmとして成膜して、膜厚0.01 μm の酸化リンを含む酸化チタン光触媒薄膜を作成した例である。光触媒活性は図3の表からも分かるように非常に低いものとなっている。

＜比較例4、5＞これらの比較例は、実施例9と同様の方法によりプレコート薄膜を設けたものであり、薬液の濃度をエタノールで3倍に希釈したり（比較例4）、成膜回数を30回に増やすことにより（比較例5）、プレコート薄膜の膜厚を変えたものである。このプレコート薄膜を設けた基体の上に比較例1と同一の方法により酸化チタン薄膜を設けて光触媒構造体とした。これらの光触媒構造体の光直線透過率や油脂分解活性などを図3の表にまとめて示した。プレコート薄膜の膜厚が薄い比較例4の場合では光触媒活性は低いものとなっていることが分かる。比較例5のプレコート薄膜は膜厚が1.2 μm と厚いため、プレコート薄膜に要求される性能は満足しており、酸化チタン薄膜の油脂分解活性もある程度認められている。しかし、膜厚が厚いため成膜回数も30回と多く、実用上煩雑なものとなっている。これらの比較例4および5の光直線透過率や油脂分解活性の値を図3の表にまとめて示した。

【0060】＜比較例6＞この比較例は、実施例11のプレコート薄膜形成用薬剤を使用し、薬液濃度をエタノールを使用して3倍に希釈することにより、膜厚0.01 μm の酸化リンを含有した酸化珪素からなるプレコート薄膜を設けたものである。このプレコート薄膜の上に比較

例1と同一の方法により酸化チタン薄膜を設けて光触媒構造体としたものである。この光触媒構造体の光直線透過率や油脂分解活性などを図3の表に示した。

【0061】＜比較例7＞この比較例は、実施例20と同一の方法により切りだしたレンガにプレコート薄膜を設けずに酸化チタン薄膜を設けたものである。実施例20と同一の薬液と方法により酸化チタン薄膜を形成させて光触媒構造体とした。得られた構造体の油脂分解活性を図3の表に示した。下地のレンガからの有害成分の熱拡散により酸化チタン薄膜の活性が実施例20に比較して大きく低下していることが分かる。

【0062】酸化チタン薄膜の油脂分解活性は、例えば基体がソーダライムガラス等の場合基体から拡散してくるナトリウム等のアルカリ成分により阻害されるので、こうした成分の拡散防止のため、基体上にプレコート薄膜を設けることが望ましい。この場合は安価なソーダライムガラス等が有利に使用できるので実用上の意義は極めて大きい。

【0063】＜実施例25＞実施例7に使用したものと同一の方法により酸化チタン光触媒構造体の試料を作成し、その試料を使用して以下に記載の方法により抗菌性の評価を行った。その結果、光を照射しない暗所においては大腸菌の生存率が1時間後で91%、2時間後で90%、3時間後で90%であったのに対して、ブラックライトの光を照射したものでは1時間後の生存率が62%、2時間後で37%、3時間後で14%であった。また、蛍光灯の光を照射したもので大腸菌の生存率は、1時間後で82%、2時間後で61%、3時間後で25%であり、暗所においた光触媒構造体の試料に比べて高い抗菌性を示した。

【0064】抗菌性評価方法

5cm角に切り出した試料を80%エタノールで消毒し150℃で乾燥して滅菌後、予め前培養と希釈を行って菌濃度を10⁵個/mlに調節しておいた大腸菌の菌液を0.2ml試料面に滴下しインキュベーター内にセットする。ブラックライト（15W×2本、光源との距離10cm）の光を照射するもの、蛍光灯（15W×2本、光源との距離10cm）の光を照射するもの、光照射を全く行わないもの、の3種の光照射条件で各々4個の試料をセットする。所定時間後（1、2、3、4時間後）に試料を取り出し、滅菌生理食塩水に浸した滅菌ガーゼで試料上の菌液を拭き取る。拭き取った滅菌ガーゼを10mlの滅菌生理食塩水に入れ十分攪拌する。この上澄み菌液をオートクレーブ滅菌した95mmφのシャーレ寒天培地に植え付け、36℃で24時間培養後大腸菌のコロニー数を計数する。インキュベーターに入れるまでの操作を全く同様にした試料を同一の方法により処理して大腸菌のコロニー数を計数して、その数値を基準にして各試料の所定時間後における生存率を算出する。

【0065】プレコート薄膜の組成は、可視光透過率が

高く、基体からのナトリウムの拡散を押さえることが可能な薄膜なら制限はなく、例えば SiO_2 薄膜、酸化錫薄膜、インジウム添加酸化錫薄膜、酸化インジウム薄膜、錫添加酸化インジウム薄膜、酸化ゲルマニウム薄膜、アルミナ薄膜、ジルコニア薄膜、 $\text{SiO}_2 + \text{MO}_x$ (MO_x は P_2O_5 、 B_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物) 薄膜をその例として挙げるができるが、アルカリ拡散防止能の見地から、酸化珪素薄膜、または SiO_2 に酸化リンを1~20重量%程度添加した薄膜が特に望ましい。

【0066】さらに光触媒活性の高い酸化チタン薄膜を得るための必要条件は、少なくともアナターゼ結晶を含むことが必要である。アナターゼ結晶は、成膜温度または成膜後の熱処理温度が高いと相転移して一部がルチル結晶に変化するのでもルチル結晶を含んだアナターゼ結晶の酸化チタン薄膜も好適に用いられる。しかし、高温でアナターゼ結晶のすべてをルチル結晶にすると相転移による酸化チタンの白濁が生じるので可視光透過率を減少させるため好ましくない。

【0067】本発明において酸化チタン薄膜及びプレコート薄膜の成膜法としては、通常用いられている成膜法はすべて使用可能である。即ち、化学的気相析出法(CVD法)やスプレー法、ゾル溶液の吹き付け法、超音波によるミストを熱分解させるパイロゾル法、ディップ法、スピンコート法、印刷法などの化学的成膜方法だけではなく、物理的成膜法としてのスパッター法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、微粉末やゾルを用いた溶射法など様々の成膜法が採用可能である。

【0068】プレコート薄膜を製造する薬剤としては、 SiO_2 を生成するものとしては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ などのシリコンアルコキシド及びその縮合物や SiCl_4 などのシリコンハロゲン化物などがあり、酸化錫を形成するものとしては、 $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{AcAc})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_4$ 、 SnCl_4 、などがあり、酸化インジウムを生成するものとして、 $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 InCl_3 、 $\text{In}(\text{AcAc})_3$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などがあり、酸化ゲルマニウムを生成するものとしては、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 GeCl_4 などがあり、アルミナを生成するものとしては、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{In}(\text{AcAc})_3$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ な

どがあり、酸化リンを生成するものとして、 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 H_3PO_4 、 P_2O_5 などがあり、酸化ほう素を生成するものとして、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{B}(\text{AcAc})_3$ 、 BCl_3 、 H_3BO_3 などがあり、これら通常使用可能な化合物またはそれらの混合物が使用できる。なお、化学式中、 $\text{AcAc} = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ (アセチルアセトナート) を示す。

【0069】酸化チタン薄膜を製造する薬剤としては、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ などのチタンアルコキシド、チタンアルコキシドにエチレングリコールなどのグリコール類、酢酸や乳酸などのカルボン酸類、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、アセチルアセトンなどのβ-ジケトン類との付加反応物や錯体、及び TiCl_4 などの塩化物をエタノールなどの汎用アルコール、酢酸エステルやβ-ジケトンなどの溶剤に溶解したものまたはそれらの混合物などが使用できる。この酸化チタン薄膜に酸化リンを添加する場合はこれらの薬剤に酸化リンを生成する化合物として、 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 H_3PO_4 、 P_2O_5 などを加えることにより可能となる。

【0070】光触媒反応を促進させるために公知の方法により種々の添加物を加えることも可能である。例えば光透過性を失わない程度に、微量の金属(金、白金、パラジウム、銀、銅、亜鉛)を光触媒反応を利用した光電着法により酸化チタン薄膜に均一に担持させて、油分解活性の向上による高い自己クリーニング性を持たせたり、高い抗菌活性を持たせたりすることも可能である。

【0071】

【発明の効果】以上詳述してきたように、本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体は、耐熱性基体上に、光触媒活性を有する酸化リンを含む酸化チタンを主成分とする薄膜を形成してなる構造を有しているものであり、これによって従来は光触媒活性が非常に低かった酸化チタン薄膜の膜厚の薄い領域でも実用になり得る光触媒活性を持つものとするのが可能となった。

【0072】

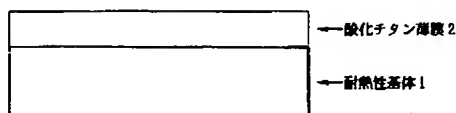
【図面の簡単な説明】

【図1】酸化チタン光触媒構造体の模式図

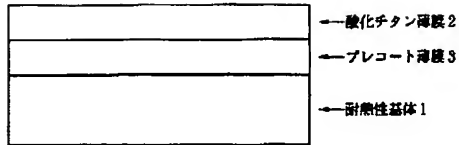
【図2】プレコート薄膜を設けた酸化チタン光触媒構造体の模式図

【図3】本発明にかかる実施例及び比較例の一覧表

【図1】



【図2】



【図3】

	プラント膜 組成製法	プラント膜 膜厚、P量	酸化チタン 膜厚製法	酸化チタン 膜中P量	直線透過 率 550nm	油脂分解 活性	基体 材料	
実施例1	—	—	—	0.1 Dip	3.0	75	2.8	SLG
2	—	—	—	0.1 Dip	0.5	75	1.9	SLG
3	—	—	—	0.1 Dip	1.5	75	2.1	SLG
4	—	—	—	0.1 Dip	6.0	76	2.1	SLG
5	—	—	—	0.1 Dip	13.0	77	1.8	SLG
6	—	—	—	0.05 Dip	3.0	72	2.4	SLG
7	—	—	—	2.4 Dip	3.0	88	3.8	SLG
8	—	—	—	4.6 Dip	3.0	61	4.2	SLG
9	SiO ₂ Dip	0.1	—	0.05 Dip	3.0	79	3.0	SLG
10	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	—	0.05 Dip	3.0	78	3.3	SLG
11	SiO ₂ Dip	0.1 3.0	—	0.05 Dip	3.0	78	3.6	SLG
12	SiO ₂ Dip	0.1 6.0	—	0.05 Dip	3.0	78	3.7	SLG
13	SiO ₂ Dip	0.04 1.5	—	0.05 Dip	3.0	78	3.3	SLG
14	SiO ₂ Dip	0.04 1.5	—	0.05 Dip	3.0	76	3.4	SLG
15	—	—	—	0.03 Dip	3.0	85	2.6	石英
16	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	—	0.5 転写	3.0	74	3.2	SLG
17	SiO ₂ PP	0.04	—	0.05 PP	3.0	72	3.4	SLG
18	—	—	—	0.6 CVD	3.0	63	3.6	SLG
19	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	—	0.5 Dip	3.0	—	3.3	タイル
20	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	—	0.5 スプレー	3.0	—	3.1	レンガ
21	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	—	0.5 Dip	3.0	—	2.8	ガラス
22	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	—	0.3 Dip	3.0	—	3.0	アルミ

製法: Dip=ディップ法 PP=印刷法 CVD=化学的蒸着法 スプレー=スプレー熱分解法 転写=転写印刷法
膜厚は μm P量は酸化チタンに対する重量% 油脂分解活性は $\mu\text{g}/\text{Br}\cdot\text{cm}^2$

【図3】

(続き)

	フッ素膜 組成製法	フッ素膜 膜厚、P量	酸化チタン 膜厚製法	酸化チタン 膜中P量	直線透過 率 550nm	油脂分解 活性	基体 材料
2 3	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.3 Dip	3.0	—	3. 2	ガラス
2 4	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.3 Dip	3.0	—	2. 6	鉄
比較例 1	— —	— —	0.05 Dip	—	7 0	0. 9	SLG
2	— —	— —	5.8 Dip	—	4 4	3. 5	SLG
3	SiO ₂ Dip	0.04 —	0.01 Dip	3.0	7 9	0. 2	SLG
4	SiO ₂ Dip	0.01 —	0.05 Dip	—	7 8	0. 7	SLG
5	SiO ₂ Dip	1.2 —	0.05 Dip	—	5 9	1. 8	SLG
6	SiO ₂ Dip	0.01 3.0	0.05 Dip	—	7 9	1. 2	SLG
7	— —	— —	0.5スプレー	—	—	0. 4	レンガ

製法: Dip=ディップ法 PP=印刷法 CVD=化学的蒸着法 スプレー=スプレー熱分解法 転写=転写印刷法
膜厚は μm P量は酸化チタンに対する重量% 油脂分解活性は $\mu\text{g}/\text{Br}\cdot\text{cm}^2$

【手続補正書】

【提出日】平成7年11月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】酸化チタン光触媒構造体の模式図

【図2】プレコート薄膜を設けた酸化チタン光触媒構造

体の模式図

【図3】本発明に係わる実施例および比較例の一覧図表

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

	カソード膜 組成製法	カソード膜 膜厚、P量	酸化チタン 膜厚製法	酸化チタン 膜中P量	直線透過 率 550nm	光分解 活性	基材 材料
実施例1	—	—	0.1 Dip	3.0	75	2.8	SLG
2	—	—	0.1 Dip	0.5	75	1.9	SLG
3	—	—	0.1 Dip	1.5	75	2.1	SLG
4	—	—	0.1 Dip	6.0	76	2.1	SLG
5	—	—	0.1 Dip	13.0	77	1.8	SLG
6	—	—	0.08 Dip	3.0	72	2.4	SLG
7	—	—	2.4 Dip	3.0	68	3.8	SLG
8	—	—	4.6 Dip	3.0	61	4.2	SLG
9	SiO ₂ Dip	0.1	0.05 Dip	3.0	79	3.0	SLG
10	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.05 Dip	3.0	78	3.3	SLG
11	SiO ₂ Dip	0.1 3.0	0.05 Dip	3.0	78	3.6	SLG
12	SiO ₂ Dip	0.1 6.0	0.05 Dip	3.0	78	3.7	SLG
13	SiO ₂ Dip	0.04 1.5	0.05 Dip	3.0	78	3.3	SLG
14	SiO ₂ Dip	0.04 1.5	0.05 Dip	3.0	76	3.4	SLG
15	—	—	0.05 Dip	3.0	85	2.6	石英
16	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.5 転写	3.0	74	3.2	SLG
17	SiO ₂ PP	0.04	0.05 PP	3.0	72	3.4	SLG
18	—	—	0.6 CVD	3.0	63	3.6	SLG
19	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.5 Dip	3.0	—	3.3	タイル
20	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.5 プレ	3.0	—	3.1	レンガ
21	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.5 Dip	3.0	—	2.8	カー
22	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.3 Dip	3.0	—	3.0	アルミ
23	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.3 Dip	3.0	—	3.2	ガラス
24	SiO ₂ Dip	0.1 1.5	0.3 Dip	3.0	—	2.6	鉄
比較例1	—	—	0.05 Dip	—	70	0.8	SLG
2	—	—	5.8 Dip	—	44	3.5	SLG
3	SiO ₂ Dip	0.04	0.01 Dip	3.0	79	0.2	SLG
4	SiO ₂ Dip	0.01	0.05 Dip	—	78	0.7	SLG
5	SiO ₂ Dip	1.2	0.05 Dip	—	59	1.8	SLG
6	SiO ₂ Dip	0.01 3.0	0.05 Dip	—	79	1.2	SLG
7	—	—	0.537レ	—	—	0.4	レンガ

製法：Dip-コート法 PP-メソ法 CVD-化学的蒸着法 スプレー-熱分解法 転写-転写印刷法
膜厚はμm P量は酸化チタンに対する重量% 光分解活性はμg/h-cm²

フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 一徳

神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式
会社小田原研究所内

(72)発明者 吉本 哲夫

神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式
会社小田原研究所内

(72)発明者 深山 重道

神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式
会社小田原研究所内

(72)発明者 斉藤 徳良

東京都千代田区大手町2-2-1 日本曹
達株式会社内